

УДК 620.197.3

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОМ У ХЛОРИД-АЦЕТАТНОМУ РОЗЧИНІ ТА МОДЕЛЬНІЙ ПЛАСТОВІЙ ВОДІ

З. В. СЛОБОДЯН, Л. А. МАГЛАТЮК, Р. Б. КУПОВИЧ, Н. Й. СОБОДОШ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Гравіметричними та електрохімічними методами досліджено вплив полівінілпіролідону (ПВП) з молекулярними масами 12600 та 28000 за концентрацій 0,2; 0,5 та 1 g/dm³ на швидкість корозії сталі 20 у хлорид-ацетатному розчині та модельній пластовій воді. Встановлено, що в обох середовищах за динамічних умов максимальне гальмування швидкості корозії сталі є за концентрації ПВП 0,5 g/dm³. Подальше збільшення концентрації інгібітора до 1 g/dm³ знижує ступінь захисту суттєвіше у хлорид-ацетатному розчині, ніж у пластовій воді. ПВП більшої молекулярної маси виявляє вищі захисні властивості, що характерно для полімерів, здатних адсорбуватися як лінійно, так і у вигляді клубка.

Ключові слова: *екологічно безпечні інгібітори, полівінілпіролідон, швидкість корозії, ступінь захисту, гравіметричні та поляризаційні дослідження.*

The influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) with molecular mass of 12600 and 28000 at concentrations of 0.2; 0.5 and 1 g/dm³ on the corrosion rate of 20 steel in the chloride-acetate solution and in the model reservoir water was investigated by gravimetric and electrochemical methods. Under dynamic conditions maximum inhibition of the steel corrosion rate is observed at a PVP concentration of 0.5 g/dm³ in both media. A further increase in inhibitor concentration to 1 g/dm³ reduces the degree of protection more significantly in chloride-acetate solution than in the reservoir water. The PVP with a higher molecular mass exhibits higher protective properties, which is typical of polymers capable of adsorbing both linearly and in a ball.

Keywords: *environment friendly inhibitors, polyvinylpyrrolidone, corrosion rate, degree of protection, gravimetric and polarization studies.*

Вступ. Експлуатація низькодебетних нафтогазових свердловин потребує для їх законтурного заводнення використання великих об'ємів прісних вод, що супроводжується інтенсифікацією корозії обладнання. В результаті контакту з осадовими породами утворюються високомінералізовані пластові води, які не лише суттєво посилюють корозію нафтогазового обладнання, а й забруднюють водоносні підземні горизонти, закупорюють продуктами корозії та солевідкладення нафтогазозносні пласти [1, 2].

Корозійні процеси внутрішніх поверхонь нафтогазодобувного обладнання в лабораторних умовах моделюють в хлорид-ацетатних розчинах, які за додавання H₂S є стандартним випробувальним середовищем NACE.

Гальмування корозії обладнання як у пластовій воді, так і в хлорид-ацетатному розчині найефективніше за застосування інгібіторів комплексної дії, серед яких помітне місце займають сополімери на основі малеїнового ангідриду, гідролізованого поліакриламід, полімерні похідні алкіленамінів тощо [3].

Останнім часом зросла кількість праць, присвячених вивченню можливостей використання природних та синтетичних екополімерів як інгібіторів корозії [4].

Це, зокрема, стосується полісахаридів (ксантанова та гуарова камеді [5, 6], гумі-арабік [7, 8]), продуктів переробки целюлози [9]. Особливості адсорбції таких сполук, які і визначають їх інгібіторні властивості, пов'язані з формуванням самоорганізованих структур на твердій поверхні. Внаслідок конформаційних переходів форми макроланцюгів формування на поверхні адсорбційної плівки полімера змінюється залежно від умов процесу (температури, тривалості, рН середовища). Крім електростатичних сил, адсорбція полімерних молекул пов'язана з комплексоутворенням та Н-зв'язуванням. Як показує аналіз літературних джерел, останнє і є причиною переважальної інгібіторної ефективності природних полімерів у кислих розчинах [10].

Серед екобезпечних полімерів привертає увагу азотовмісний полівінілпіролідон (ПВП) – $(C_6H_9NO)_n$, будова молекули якого передбачає її високу адсорбційну здатність на поверхні металу [11]. Амінокільце забезпечує акцептування протонів та взаємодію з водою. Раніше повідомляли [12], що введення замісників у молекулу ПВП та додавання йодид-йонів підвищує його інгібіторну здатність для вуглецевої сталі в 0,1 М НСІ з 75 до 98%.

Мета роботи – дослідити протикорозійні властивості полівінілпіролідону стосовно сталі 20 у хлорид-ацетатному розчині та модельній пластовій воді за динамічних умов.

Матеріали та методики. Об'єктом дослідження слугували зразки полівінілпіролідону структурної формули (рис. 1) з молекулярними масами 12600 та 28000. ПВП – гігроскопічний лускоподібний порошок, добре розчинний у полярних розчинниках. Розчинність у воді 100 mg/ml. Протикорозійні властивості ПВП досліджували гравіметричним методом на дискових зразках зі сталі 20 у стані поставання в корозивних середовищах 3% NaCl + 0,5% CH₃COOH та модельної пластової води складу (g/l): NaCl – 77,4; CaCl₂ – 10,23; MgCl₂ – 3,04; KJ – 0,005; KBr – 0,15; FeSO₄ – 0,08; FeCl₃ – 0,18; NH₄Cl – 0,1; NaHCO₃ – 0,3 за температури 20°C в динамічних умовах. Перемішували розчини електромагнетними мішалками. Концентрації ПВП становили 0,2; 0,5 та 1,0 g/dm³.

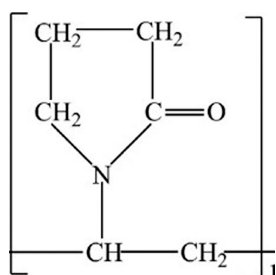


Рис. 1. Структурна формула ПВП.

Fig. 1. Structure formula of polyvinylpyrrolidone (PVP).

Швидкість корозії K_m (g/(cm²·h)) розраховували за формулою

$$K_m = (m_1 - m_2) / (S \cdot \tau), \quad (1)$$

де m_1 – початкова маса зразка; g; m_2 – маса зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, g; S – загальна площа зразка, cm²; τ – тривалість його експозиції в корозивному середовищі, h.

Ступінь захисту (Z , %) розраховували за формулою

$$Z = (K_m - K_{inh} / K_m) \cdot 100\%, \quad (2)$$

де K_{inh} – швидкість корозії в інгібованому середовищі, g/(cm²·h).

Зміну швидкості корозії n (time) за переходу від динамічних до статичних умов випробувань розраховували за формулою

$$n = K_{\text{dyn}} / K_{\text{stat}}, \quad (3)$$

де K_{dyn} та K_{stat} – швидкість корозії за динамічних та статичних умов відповідно, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$.

Механізм захисної дії інгібітора досліджували на потенціостаті IPC-Pro з програмним забезпеченням. Робочим електродом слугував циліндричний зразок зі сталі 20, запресований у фторопласт, електродом порівняння – насичений хлоридсрібний, допоміжним – платиновий. Розгортка потенціалу становила 1 mV/s . Стационарний потенціал сталі E_{st} визначали через 15...20 min після досягнення стабільного значення. Струм корозії, константи Тафеля встановлювали з поляризаційних кривих графо-аналітичним методом.

Результати та їх обговорення. Для порівняння впливу руху корозивного середовища на швидкість корозії сталі дослідили корозійні процеси у статичному та динамічному режимах (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив тривалості випробувань на швидкість корозії сталі 20 у хлорид-ацетатному розчині та модельній пластовій воді за статичних та динамічних умов ($t = 20^\circ\text{C}$)

Середовище	Швидкість корозії $K_m \times 10^4, \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$			
	Тривалість випроб, h			
	2	6	24	72
3% NaCl + 0,5% CH ₃ COOH	1,26 / 2,46	0,62 / 1,32	0,26 / 1,45	0,21 / 1,46
Модельна пластова вода	1,10 / 2,47	0,54 / 1,93	0,23 / 2,00	0,16 / 1,96

Примітка: чисельник – випробування за статичних умов; знаменник – за перемішування.

Збільшення тривалості випробувань призводить до пришвидшення корозії сталі за динамічних умов в обох розчинах порівняно зі статичними. В нейтральному модельному розчині, де лімітувальним чинником швидкості корозії є киснева деполяризація, збільшення швидкості суттєвіше, ніж у слабкокислому хлорид-ацетатному розчині з визначальним впливом водневої деполяризації (табл. 2). Тому подальші випробування здійснювали в динамічному режимі.

Таблиця 2. Зміна швидкості корозії n сталі 20 за переходу від динамічних до статичних випробувань

τ, h		2	6	24	72
n, time	3% NaCl + 0,5% CH ₃ COOH	1,9	2,1	5,5	7,0
	Модельна пластова вода	2,2	3,5	8,7	12,0

Результати дослідження впливу концентрації та молекулярної маси ПВП на швидкість корозії сталі 20 в обох середовищах такі. Захисна дія ПВП зростає зі збільшенням його молекулярної маси (рис. 2). Ступінь захисту Z підвищується в середньому на 16...38%, особливо за нижчих концентрацій. Максимальну ефективність ПВП спостерігали за концентрації $0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$, що можливо пов'язано зі зміною конфігурації полімеру з лінійної до глобулярної за подальшого збільшення концентрації, що призводить до меншого покриття поверхні сталі молекулами ПВП.

Вважають, що полімери переважно адсорбуються на поверхні металу у вигляді клубка та їх конфігурація залежить від взаємодії полімер-розчинник. Якщо полімер лежить плоско на поверхні, молекулярна маса майже не впливає на його адсорбцію.

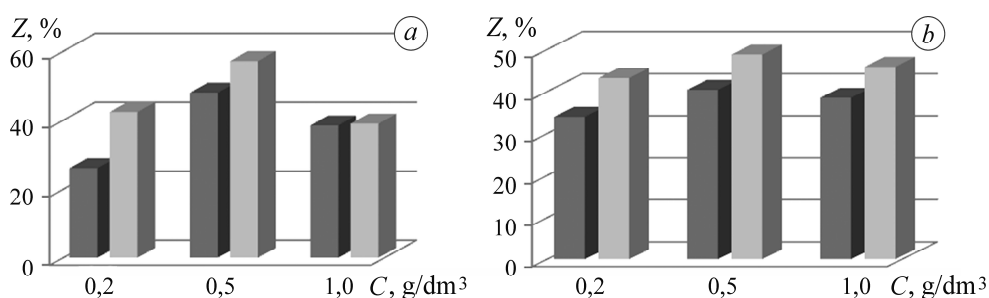


Рис. 2. Вплив концентрації та молекулярної маси ПВП (■ – 12600; □ – 28000) на ступінь протикорозійного захисту сталі 20: *a* – у хлорид-ацетатному розчині; *b* – у модельній пластовій воді.

Fig. 2. Influence of concentration and molecular mass of PVP (■ – 12600; □ – 28000) on protection degree of 20 steel in solutions: *a* – chloride-acetate; *b* – model stratal water.

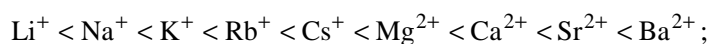
Поляризаційні дослідження виявили відмінності у електрохімічній поведінці ПВП стосовно сталі 20 в обох середовищах. ПВП з нижчою молекулярною масою (12600) незначно зсуває стаціонарний потенціал у від’ємний бік лише за концентрації 0,5 g/dm³, а з молекулярною масою 28000 суттєво його ушляхетнює ($\Delta 65$ mV) (табл. 3, рис. 3а).

Таблиця 3. Вплив концентрації та молекулярної маси ПВП на електрохімічні характеристики сталі 20 у хлорид-ацетатному розчині та модельній пластовій воді

Середовище	Концентрація інгібітора, g/dm ³	$-E_{\text{соп}}$, mV	$i_{\text{соп}} \times 10^3$, A/cm ²
3% NaCl + 0,5% CH ₃ COOH	–	600	7
	0,2	600 / 603	6 / 2
	0,5	596 / 544	2 / 1
	1,0	665 / 602	3 / 2
Модельна пластова вода	–	517	4
	0,2	658 / 665	0,7 / 0,5
	0,5	601 / 577	0,3 / 0,2
	1,0	668 / 678	0,6 / 0,4

Примітка: чисельник – ПВП з молекулярною масою 12600; знаменник – 28000.

Струми корозії сталі 20 під впливом ПВП обох молекулярних мас максимально знижуються порівняно з неінгібованим хлорид-ацетатним розчином за концентрації 0,5 g/dm³. Захисна здатність ПВП у пластовій воді є вищою, ніж у хлорид-ацетатному розчині, і зростає за більшої молекулярної маси. Зсуви стаціонарних потенціалів і характер поляризаційних кривих на сталі 20 у хлорид-ацетатному розчині та модельній пластовій воді вказують на змішаний механізм впливу ПВП на парціальні електродні реакції з превалюючою дією на катодну реакцію (рис. 3). Отримані результати узгоджуються з даними про те, що солі, які здатні знижувати розчинність полімеру, сприяють його адсорбції на поверхні металу. При цьому враховано, що йони солей адсорбуються одночасно з полімером. Здатність йонів адсорбуватись на поверхні металу подана монотропними рядами Гофмейстера:



що пояснює вищу ефективність ПВП у пластовій воді, яка містить ряд катіонів та аніонів, представлених цими рядами [13].

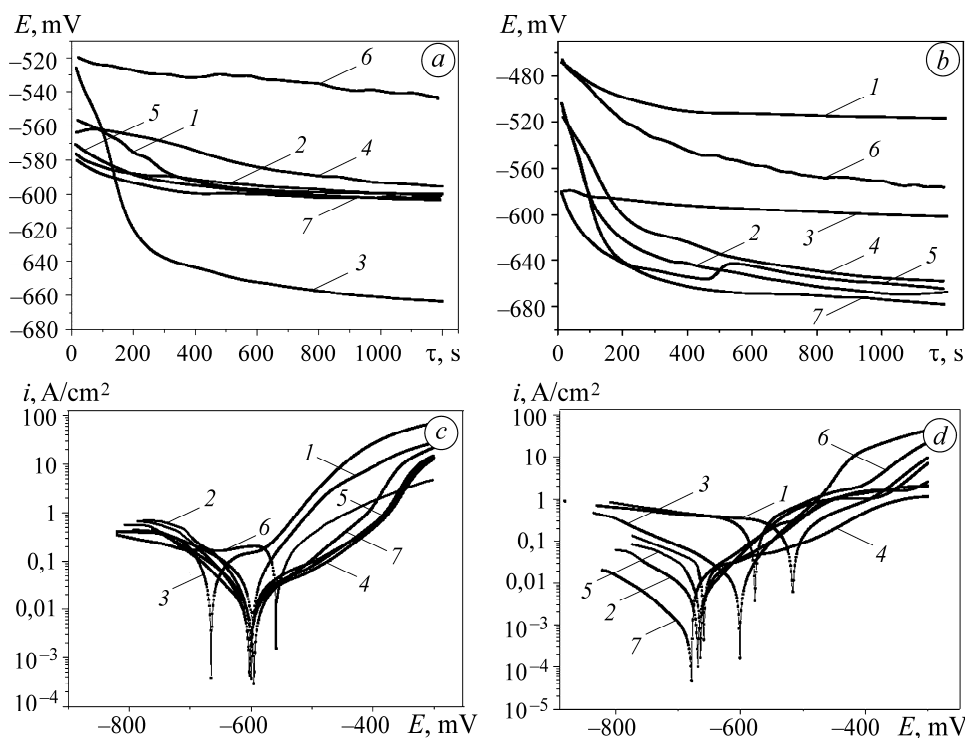


Рис. 3. Вплив концентрації та молекулярної маси ПВП на встановлення стаціонарного потенціалу (a, b) та поляризаційні криві (c, d) сталі 20 в хлорид-ацетатному розчині (a, c) та модельній пластовій воді (b, d): 1 – без інгібітора; 2 – ПВП (молекулярна маса 12600) за концентрацій 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0 g/dm³; 5 – ПВП (28000) за концентрацій 0,2; 6 – 0,5; 7 – 1,0 g/dm³.

Fig. 3. Influence of concentration and molecular mass of PVP on establishment of stationary potential (a, b) and polarization curves (c, d) of steel 20 in chloride-acetate solution (a, c) and model stratal water (b, d): 1 – without inhibitor; 2 – PVP (molecular mass 12600) for concentrations 0.2; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – PVP (28000) concentrations 0.2; 6 – 0.5; 7 – 1.0 g/dm³.

ВИСНОВКИ

Показано, що співвідношення між швидкостями корозії сталі 20 у динамічних та статичних умовах в хлорид-ацетатному розчині і модельній пластовій воді збільшуються зі зростанням тривалості експозиції, що зумовило подальші випробування захисної дії ПВП у динамічному режимі. Встановлено, що вона зростає зі збільшенням молекулярної маси ПВП. Максимальну ефективність інгібітора в обох середовищах спостерігали за концентрації 0,5 g/dm³. ПВП у пластовій воді зміщує потенціал корозії сталі 20 у бік від'ємніших значень, хоча це зміщення не синхронізується зі зміною концентрації. У хлорид-ацетатному розчині спостерігали певне ушляхетнення потенціалу лише за концентрації ПВП 0,5 g/dm³. Визначені густини струмів корозії корелюють з гравіметричними результатами, а характер поляризаційних кривих вказує на змішану природу захисної дії ПВП. У перспективі ПВП можна використовувати в складі інгібіторних композицій.

1. *Вирвінський П. П., Хоменко В. Л.* Ремонт свердловин. – Дніпропетровськ: Вид-во Нац. гірничий ун-т, 2003. – 220 с.
2. *Довідник з нафтогазової справи / За ред. В. С. Бойка, Р. М. Кондрата, Р. С. Яремійчука.* – К.: Львів, 1996. – 620 с.
3. *Кондрат Р. М., Кондрат О. Р.* Аналіз причин солевідкладень і методів боротьби з ними під час експлуатації газових та газоконденсатних свердловин // Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ. – 2008. – **2**. – С. 27–31.
4. *Effect non-toxic corrosion inhibitors on steel in chloride solution / M. Akrouf, I. Bousselmi, E. Trinki, S. Maximovich, and F. Dalard // J. of Mat. Sci.* – 2004. – **39**, № 24. – P. 7341–7350.
5. *Ambrish Singh, Ansari K. R., and Quraishi M. A.* Inhibition effect of natural polysaccharide composite on hydrogen evolution and P110 steel corrosion in 3.5 wt% NaCl solution saturated with CO₂: Combination of experimental and surface analysis // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2020. – **45**. – P. 2539–2548.
6. *Steel corrosion inhibition by microbial polysaccharide and tartrate mixture / S. A. Korniy, I. M. Zin, M. B. Tymus, O. P. Khlopyk, and M. Ya. Holovchuk // J. of Bio- and Tribo-Corrosion.* – 2022. – **8**. – Article number: 6. (Q2) <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00605-5>
7. *Effect of CO₂ partial pressure on corrosion inhibition of № 80 carbon steel by gum arabic in CO₂-water saline environment for shale oil and gas industry / G. Palumbo, K. Kollbec, R. Wiercka, A. Bernasik, and M. Gorny // Materials.* – MDPI. – 2020. – **13**. – P. 42–45.
8. *Danyliak M.-O. M. and Rizun Yu. Ya.* Gum arabic as an environmentally friendly inhibitor for corrosion protection of 09G2S steel in neutral media // *Materials Science.* – 2022. – **58**, № 1. – P. 47–53.
9. *Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as eco-friendly corrosion inhibitors for steel / S. Umoren, A. A. Alahmary, Z. M. Gasen, and M. Solomon // Int. J. Boil Macromol.* – 2018. – **11**. – P. 1017–1028.
10. *Ковальчук Є. П., Решетняк О. В.* Самоорганізовані шари на твердій поверхні. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2006. – 204 с.
11. *Хааф Ф., Саннер А., Штрауб Ф.* Полімери N-вінілпіролідону: синтез, характеристика та використання // *Полімерний журнал.* – 1985. – № 17. – С. 143–152.
12. *Synergistic corrosion inhibition effect of ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate and iodide ions for low carbon steel in HCl solution / H. Gerengi, H. I. Ugras, M. M. Solomon, and S. A. Umoren // J. of Adhesion Sci. and Techn.* – 2016. – P. 1–20.
13. *Великонська Н. М., Надточій А. А.* Поверхневі явища та дисперсні системи. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – 78 с.

Одержано 05.01.2023